



# Modeling di materiali e nanosistemi organizzati

Andrea Vittadini  
Daniel Forrer  
Luciano Colazzo  
Maurizio Casarin

# Interessi /expertise

Modeling teorico (DFT) di sistemi chimici complessi e di processi chimici.

Sviluppo e implementazione di tecniche computazionali per lo studio di sistemi chimici complessi.

QUANTUMESPRESSO

[www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org)



# Quali sistemi?

**0D** molecole & cluster organometallici

**1D** polimeri di coordinazione

**2D** superfici di metalli e isolanti;

film sottili di ossidi metallici supportati e non supportati (nanosheets);

adsorbimento e autoassemblaggio di molecole e macrocicli su metalli e ossidi metallici;

reazioni chimiche su superfici di metalli e ossidi metallici

**3D** difetti di punto ed estesi in ossidi metallici;

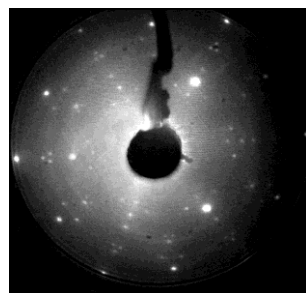
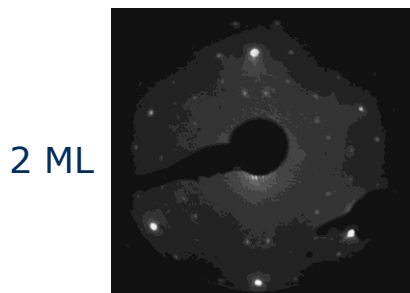
Metal organic frameworks

# TiO<sub>2</sub>: anatasio etc.

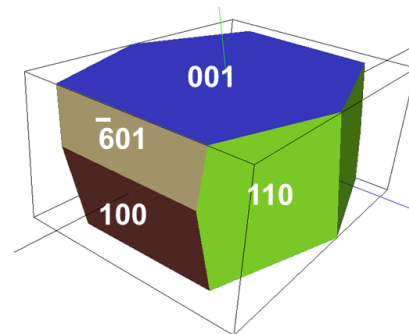
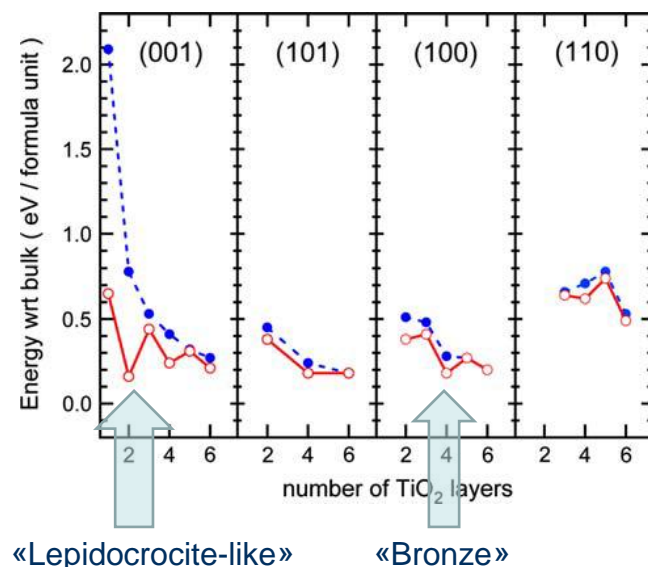
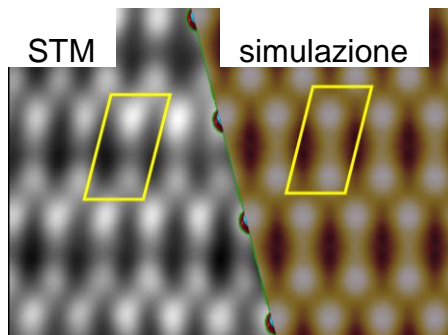
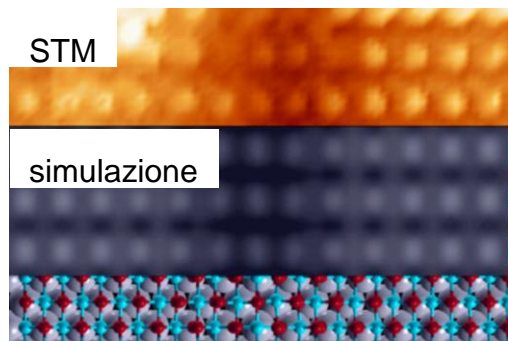
**CHEMICAL  
REVIEWS**

— Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO<sub>2</sub> Phases: Bulk, Surfaces, and Nanomaterials

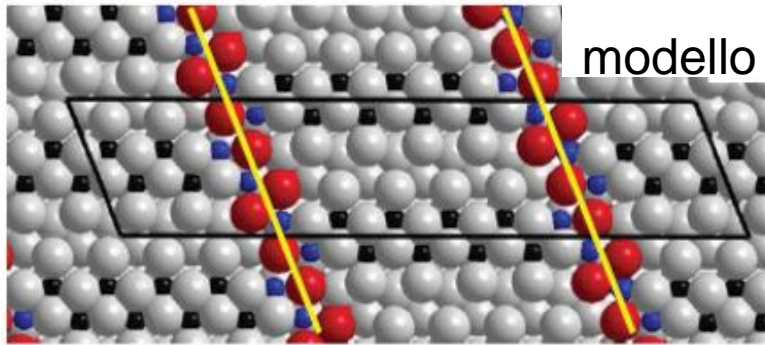
Coll. G. Granozzi & co (UniPD)  
M. Sambri & co. (UniPD)



Film sottili supportati su Pt(110), Pt(111)

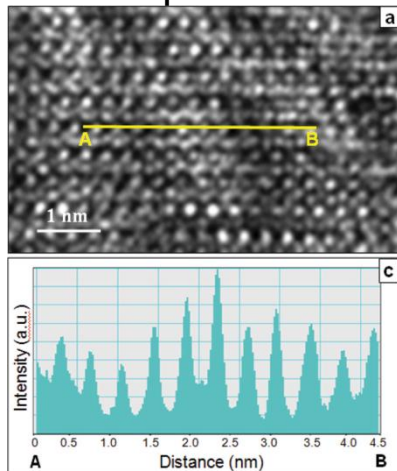


# Fasi di Magnéli in $\text{TiO}_2$ (anatasio)

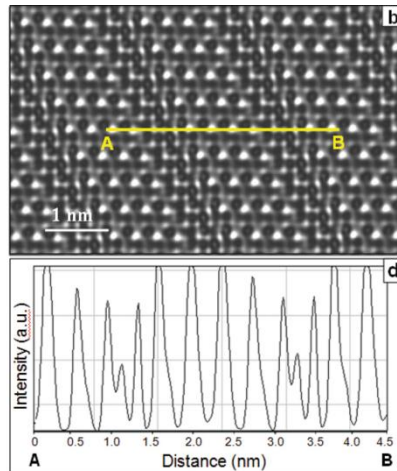


Coll. A. Selloni (Princeton)  
R. Ciancio (CNR-IOM)

esperimento



simulazione

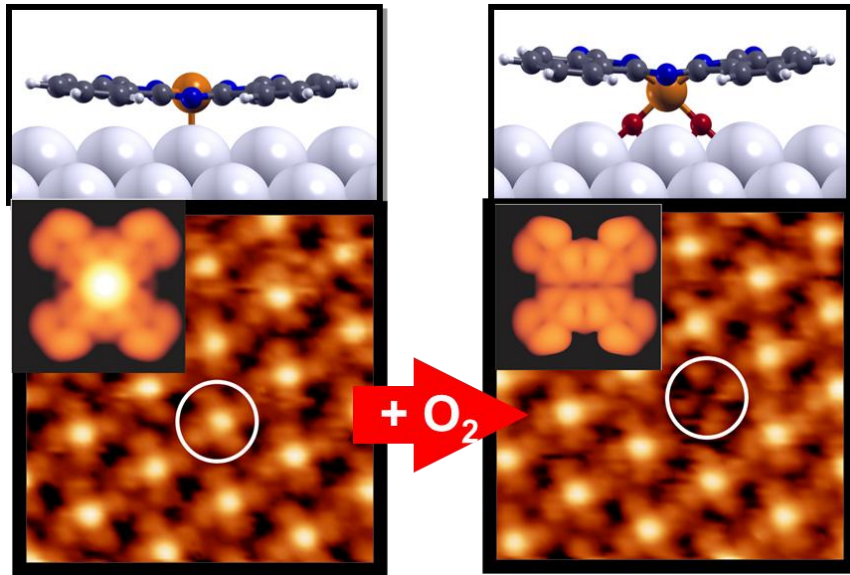


Abbiamo elaborato un modello che fitta le immagini HRTEM delle fasi di Magnéli dell'anatasio.

Gli shear planes hanno una struttura locale identica a quella del  $\text{TiO}$  (fase cubica).

# FePC @ Ag(110)

Coll M. Sambì & co. (UniPD)  
L. Floreano (CNR-IOM)



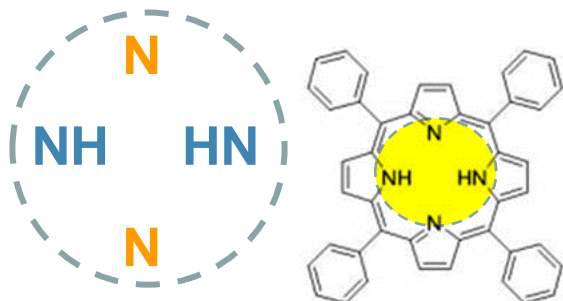
La reattività può essere comandata agendo sulla densità del monostrato

Le molecole di ossigeno vengono attivate all'interfaccia FePC/Ag(110)

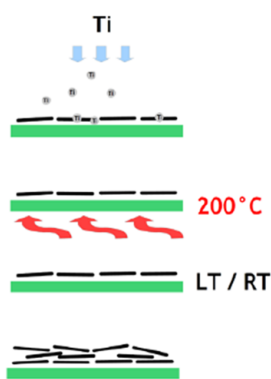
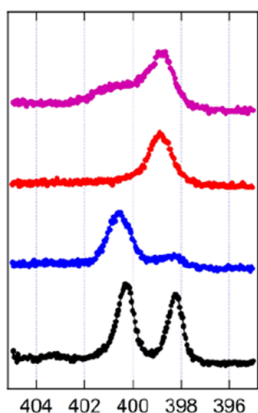
Verificata sperimentalmente la potenzialità del sistema nella ORR.

# 2H-TPP@TiO<sub>2</sub> (RT)

Coll. L. Floreano et al. (CNR-IOM)



## N1s photoemission



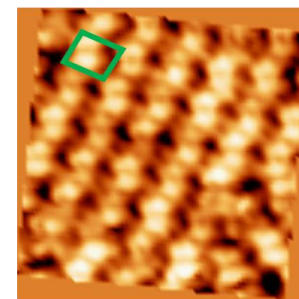
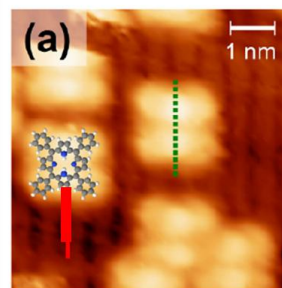
N pyrrolic

N aza

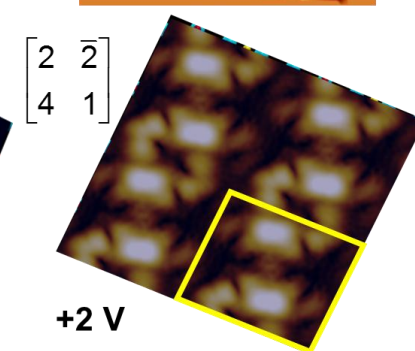
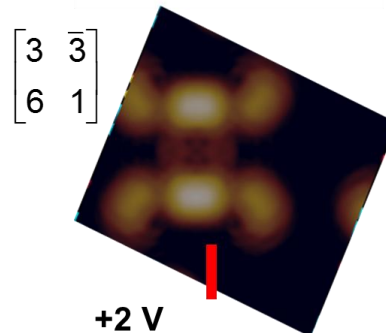
## RT films: STM images

LD

HD



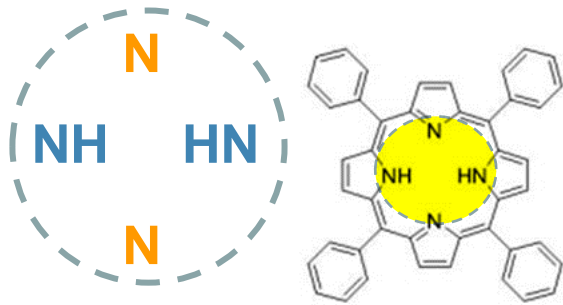
Expt.



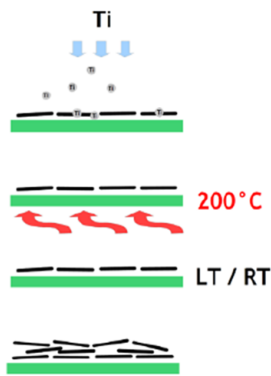
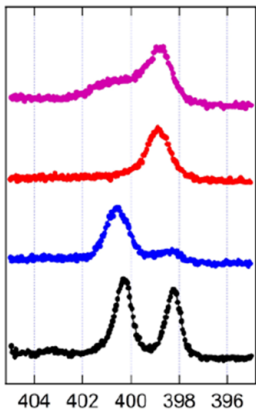
DFT

Le Porphirine si «autoidrogenano», agiscono cioè da «spugne protoniche» nei confronti di TiO<sub>2</sub>.

# 2H-TPP@TiO<sub>2</sub> (200 °C)

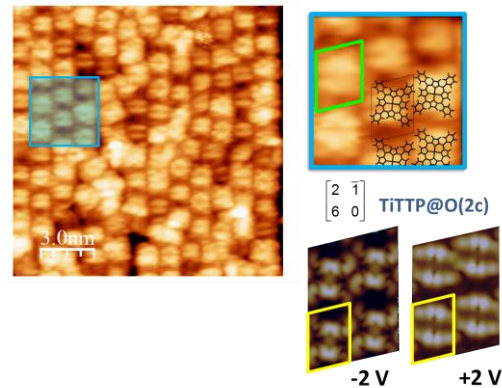
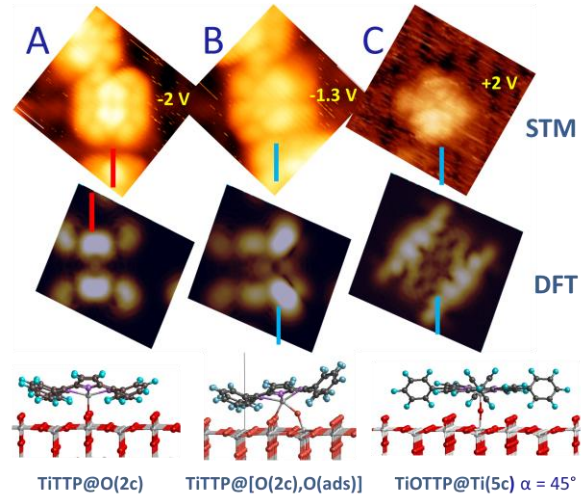


## N1s photoemission



N pyrrolic

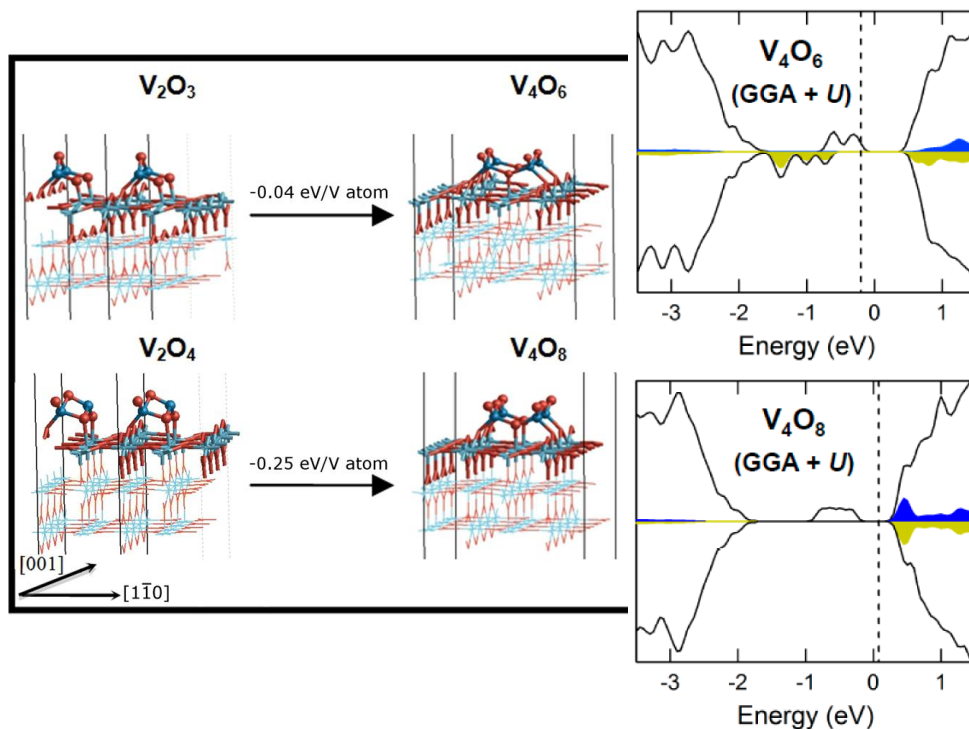
N aza



Riscaldare a 200 °C le porfirine si «autometallano».



# Clusters $\text{VO}_x$ supportati su $\text{TiO}_2$



Coll. G. Granozzi &co (UniPD)

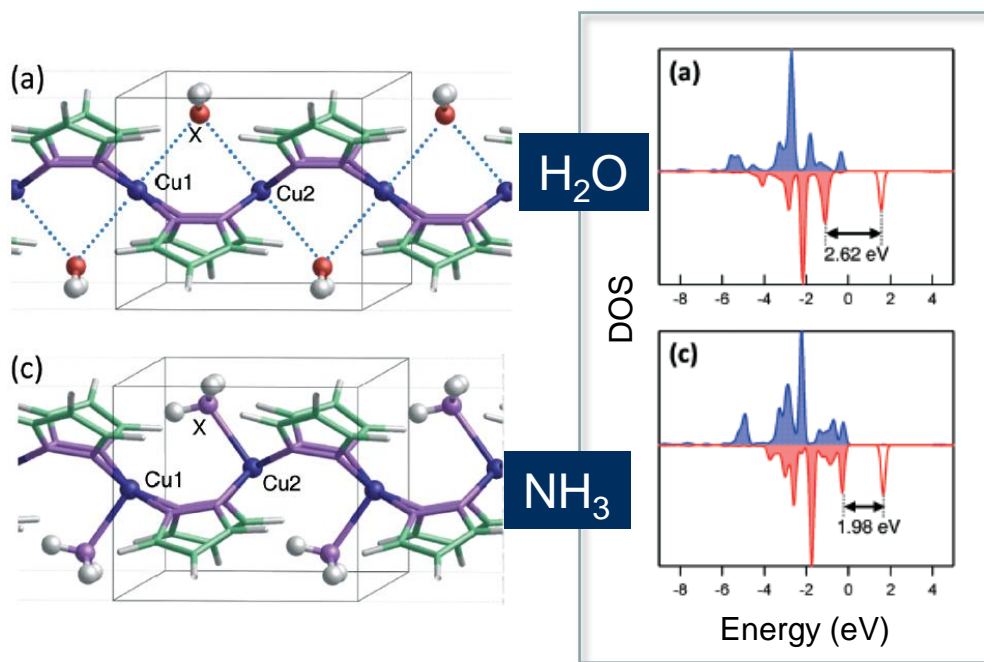
Si formano dei tetrameri ( $\text{V}_4\text{O}_6$ ) che contengono unità vanadiliche.

Questi cluster esotici sono stabilizzati grazie al trasferimento di elettroni verso il substrato.

Il sistema è in grado di convertire il metanolo a formaldeide a bassa temperatura (300K).

# Polimeri di coordinazione: $\beta$ -Cu(pirazolato)<sub>2</sub>

Fenomeno del vapocromismo: il polimero diventa azzurro quando è esposto ad alcuni vapori, rosa quando è esposto ad altri.



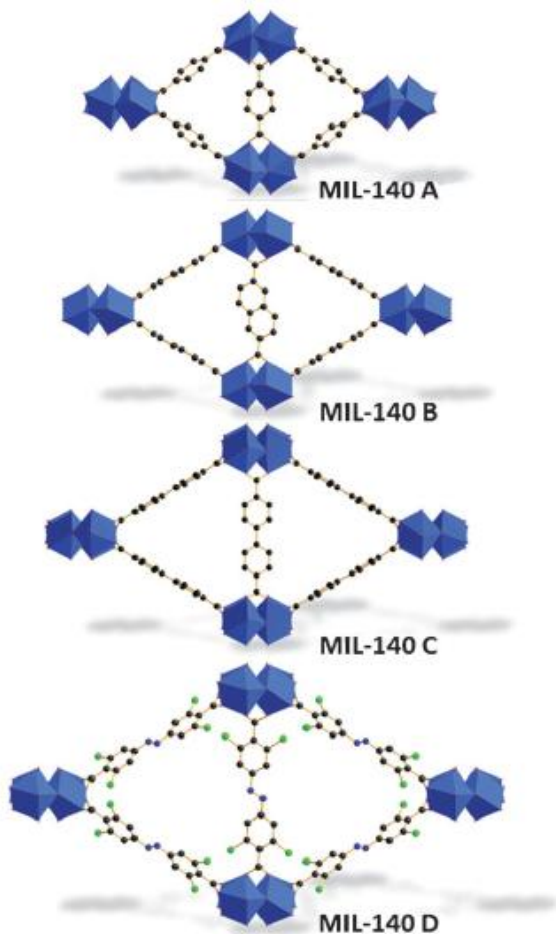
La coordinazione delle molecole varia con la loro basicità.

Molecole poco basiche come H<sub>2</sub>O interagiscono elettrostaticamente, e si dispongono a ponte tra due ioni Cu(II), dando luogo a una coordinazione ottaedrica, che impartisce il colore rosa.

Molecole più basiche come NH<sub>3</sub> preferiscono coordinarsi a un singolo ione, dando luogo a una coordinazione piramidale, che impartisce il colore azzurro.

# Metal organic frameworks (MOF)

Coll. R. Ferey & C. Serre (Versailles)



I MOF sono sistemi ibridi dotati di pori che possono essere utilizzati per immagazzinare e separare gas, e per molte altre applicazioni (catalisi, sensori, etc.).

La complessità del materiale rende spesso molto difficile la determinazione della loro struttura senza l'ausilio del modeling teorico.

Siamo riusciti a prevedere la struttura di una nuova serie di MOF basati costituiti da catene inorganiche di formula  $ZrO$  legati tra loro da una serie di acidi bicarbossilici aromatici.

# Progetti recenti / in corso

- **PRIN 2010: DESCARTES** (Development of Energy-targeted Self-Assembled Supramolecular systems: a Convergent Approach through Resonant information Transfer between Experiments and Simulations, 2010BNZ3F2\_002). Concluso 2016.
- **FP7: NEXT-GEN-CAT** (Development of NEXT GENERATION cost efficient automotive CATalysts, FP7-NMP-2011-SMALL-5). Concluso 2016.
- **FP7: DECORE** (Direct ElectroChemical Oxidation Reaction of Ethanol: optimization of the catalyst/support assembly for high temperature operation,fp7-nmp-2012-small-6).

# Progetti approvati / sottomessi

- **HORIZON 2020: PARTIAL-PGMs** (Development of novel, high Performance hybrid TWV/GPF Automotive afterR treatment systems by raTionAL design: substitution of PGMs and Rare earth materials, H2020-NMP-2014-2015, 686086). Finanziato.
- **PRIN 2015: OSS MASSSA** (On-Surface Synthesis: Molecular Activation in Surface Supported Supramolecular Architectures). Sottomesso.
- **PRIN 2015: NANOHyTrib** (Hybrid Nanocomposites with Shape Controlled Nanoparticles for the Enhancement of Mechanical and Tribological Properties). Sottomesso.